

in first part is not limited (c.f. EP 433990).  
(Dwg.0/0)

-3- (WPAT)

ACCESSION NUMBER  
SECONDARY ACCESSION  
TITLE

92-417062/51  
C92-184987

Propylene! polymer blends with high melt flow index -  
contain homo-polypropylene@ of specified melt flow  
index, ethylene!-propylene! copolymer contg.  
ethylene! and homo-polypropylene@ with higher melt  
flow index

DERWENT CLASSES  
PATENT ASSIGNEE  
INVENTORS  
NUMBER OF PATENTS  
NUMBER OF COUNTRIES  
PATENT FAMILY

A17  
(BADI ) BASF AG  
HUNGENBERG K, SCHWAGER H  
7  
8

<del>EP-518125-A2</del>	92.12.16 (9251)	11p	G	C08L-023/10
DE4119283-A	92.12.17 (9252)	10p		C08L-023/12
EP-518125-A3	93.01.07 (9345)			C08L-023/10
JP07149974-A	95.06.13 (9532)	10p		C08L-023/12
EP-518125-B1	95.11.15 (9550)	14p	G	C08L-023/10
DE59204311-G	95.12.21 (9605)			C08L-023/10
ES2079101-T3	96.01.01 (9608)			C08L-023/10

LANGUAGE  
DESIGNATED STATE

G  
BE DE ES FR GB IT NL

CITATIONS  
PRIORITY  
APPLICATION DETAILS

No-SR.Pub EP-208330 EP--67525  
91.06.12 91DE-119283  
92.05.27 92EP-108905 91.06.12 91DE-119283 92.05.20  
92JP-126942 92.05.27 92DE-504311

FILING DETAILS

DE59204311 Based on EP-518125; ES2079101 Based on  
EP-518125

INT'L. PATENT CLASS.

C08L-023/10 C08L-023/12 C08L-023/16 C08L-023/10  
C08L-023-16 C08L-023/10 C08L-023-16

ABSTRACT

(EP-518125-A)  
Propylene polymer blends (I) are claimed, contg. (A)  
homo-PP with MFI (230/2.16) = 0.001-5 g/10 mins., (B)  
EP copolymer contg. 5-80 wt.% ethylene and (C)  
homo-PP with MFI = 1-10 power 4 g/10 mins.; ratio  
(MFI of C):(MFI of A) = (10:1)-(10 power 7:1). Also  
claimed is a process for the prodn. of (I), by mixing  
the above components at 30-280 deg.C and 1-100 bar,  
or by mixing a polymer blend of (A) and (B) with  
component (C), or by mixing a blend of (C) and (B)  
with (A) (at temp. and pressure as above). More  
specifically (MFI of C):(MFI of A) = (10:1)-(10 power  
5:1); (A) and (C) have MFI = 0.02-2 and 1-1000 g/10  
mins., respectively, and (B) contains 20-75 wt.%  
ethylene; (I) contain 40-97 wt.% (A) and (C) and 3-60  
wt.% (B).

USE/ADVANTAGE - Provides propylene polymer  
blends with a combination of good mechanical  
properties (esp. high rigidity) and good melt flow  
properties (i.e. good processing properties),  
suitable for prodn. of films and moulded prods. Also  
claimed are films and moulded prods. obtd. from (  
(Dwg.0/0)

-4- (WPAT)

ACCESSION NUMBER  
SECONDARY ACCESSION

92-400304/49  
C92-177517

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TITLE	Polypropylene compsns. for high mechanical stress film - contg. 1st and 2nd propylene! ethylene! copolymers with differing ethylene! content for high stiffness and impact strength																				
DERWENT CLASSES	A17 A94																				
PATENT ASSIGNEE	(BADI ) BASF AG																				
INVENTORS	HUNGENBERG K, SCHWAGER H																				
NUMBER OF PATENTS	4																				
NUMBER OF COUNTRIES	8																				
PATENT FAMILY	<table border="0"> <tr> <td>EP-515898-A2</td> <td>92.12.02 (9249)</td> <td>9p</td> <td>G</td> <td>C08L-023/10</td> </tr> <tr> <td>DE4117843-A</td> <td>92.12.03 (9250)</td> <td>8p</td> <td></td> <td>C08L-023/10</td> </tr> <tr> <td>JP05105792-A</td> <td>93.04.27 (9321)</td> <td>7p</td> <td></td> <td>C08L-023/16</td> </tr> <tr> <td>EP-515898-A3</td> <td>93.01.07 (9345)</td> <td></td> <td></td> <td>C08L-023/10</td> </tr> </table>	EP-515898-A2	92.12.02 (9249)	9p	G	C08L-023/10	DE4117843-A	92.12.03 (9250)	8p		C08L-023/10	JP05105792-A	93.04.27 (9321)	7p		C08L-023/16	EP-515898-A3	93.01.07 (9345)			C08L-023/10
EP-515898-A2	92.12.02 (9249)	9p	G	C08L-023/10																	
DE4117843-A	92.12.03 (9250)	8p		C08L-023/10																	
JP05105792-A	93.04.27 (9321)	7p		C08L-023/16																	
EP-515898-A3	93.01.07 (9345)			C08L-023/10																	
LANGUAGE	G																				
DESIGNATED STATE	BE DE ES FR GB IT NL																				
CITATIONS	No-SR.Pub EP-412534 EP--77532 GB2032445 GB2061297																				
PRIORITY	91.05.31 91DE-117843																				
APPLICATION DETAILS	92.05.13 92EP-108024 91.05.31 91DE-117843 92.04.08 92JP-087009																				
INT'L. PATENT CLASS.	C08F-255/02 C08F-297/08 C08J-003/20 C08L-023/10 C08L-023/16 C08L-023/10 C08L-023-16																				
ABSTRACT	<p>(EP-515898-A)</p> <p>Compsns. (I) comprises (A) propylene polymer with 0-2% (all pts. wt) other polymerised 2-10C alk-1-ene, (B) propylene-ethylene copolymer with ethylene content 20-70 %, and (C) other propylene-ethylene copolymer with ethylene content 2-60 wt. %, where (B) has higher ethylene content than (B). Pref. prepn. comprises mixing at 50-280 deg.C under 1-100 bar (1) first mixt. comprising (A) and (B), with second mixt. comprising (A) and (C) or (2) (A) with (B) and (C) or (4) mixt. of (A) and (C) with (B); or (5) by polymerising propylene in a first polymerisation stage then polymerising mixt. of propylene and ethylene in 2 further polymerisation stages on propylene polymer obtd. partial pressure ratio between propylene and ethylene in second polymerisation stage differing from that in third polymerisation stage.</p> <p>USE/ADVANTAGE - High impact toughness and stiffness. (Dwg.0/0)</p>																				

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

with isotacticity index at least 85% and (A3.2) 80-1% copolymer of (A3.21) 20-90% units of (II) with isotacticity index at least 85% and (A3.22) 80-10% units of ethylene and/or other olefin of formula (1).

(I) also pref. contain stabilisers, antioxidants, UV absorbers, light-protecting agents, metal deactivators, radical trappers, fillers and reinforcing agents, compatibilisers, plasticisers, lubricants, emulsifiers, pigments, optical brighteners, flame retardants, antistatics, or blowing agents.

USE/ADVANTAGE - Prepn. of moulded articles (claimed), e.g., in motor car mfr. for side protection strips, spoilers, bumper materials, etc.; lorry and tractor wings, interior fittings for lorries, and wheel caps; tear-resistant films, membrane filters, fibres, and filaments. (I) combine high stiffness, hardness, dimensional stability, and scratch resistance with high impact toughness, tear and flexural resistance. (Dwg.0/0)

metallocene

-2- (WPAT)

ACCESSION NUMBER

93-094866/12

SECONDARY ACCESSION

C93-041924

TITLE

Multiphase block copolymers for prepn. of e.g. pipes - prepd. by forming matrix from 1-alkene homo- or copolymer then polymerising on ethylene and higher 1-alkene in presence of metallocene catalyst system A17 F01

DERWENT CLASSES

ETHYLENE! ALKENE!

ADDED WORDS

(BADI ) BASF AG

PATENT ASSIGNEE

HUNGENBERG K, KERTH J, MUELLER P, SCHLUND R

INVENTORS

2

NUMBER OF PATENTS

20

NUMBER OF COUNTRIES

DE4130429-A1 93.03.18 (9312) 8p C08F-297/08

WO9306145-A1 93.04.01 (9314) 25p G C08F-297/08

LANGUAGE

G

DESIGNATED STATE

\*BR \*JP \*KR \*RU \*US AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE

CITATIONS

EP-433986 EP-433989 EP-433990

PRIORITY

91.09.13 91DE-130429

APPLICATION DETAILS

91.09.13 91DE-130429 92.09.04 92WO-E02040

C08F-004/602 C08F-004/642 C08F-004/646 C08F-004/68

C08F-297/08 C08L-023/10 C08L-053/00 D01F-006/30

(DE4130429-A)

ABSTRACT

The copolymers (I) are prepd. in gas phase at -50 to +300 deg.C and 1-1000 bar in presence of a metallocene catalyst system (II) by (1) preparing in a first stage a matrix (A) from an alk-1-ene homo- or co-polymer with max. comonomer proportion 10% (all pts. wt.) on matrix (A); (2) reacting in a second stage in presence of matrix (A); (B1) 0.5-97% at least one alk-1-ene with 3 or more C; (B2) 3-99.5% ethylene to form 5-55% of copolymer phase (B).

USE/ADVANTAGE - Prepn. of e.g., films, pipes, coatings, fibres, hollow articles, injection moulded articles, shaped parts for motor vehicle construction. Method avoids time-consuming intermediary release of pressure on conveying polymer first obtd. into second reactor, amt. of C-2 fraction

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

SS 1?

ep-518125 or ep-515898 or wo9306145 or ca2087417

OCCURS	TERM
1	EP-518125
1	EP-515898
1	WO9306145
1	CA2087417

SS 1 RESULT (4)

SS 2?

prt fu ind 1-4

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER  
SECONDARY ACCESSION  
TITLE

93-236394/30  
C93-105305  
Moulding compsn. with high impact toughness, tear and flexural resistance - comprises isotactic polyolefin with no atactic polymer chains esp. polypropylene or ethylene-copolymer with specified Tg, used for spoilers, bumpers etc.

DERWENT CLASSES  
PATENT ASSIGNEE  
INVENTORS  
NUMBER OF PATENTS  
NUMBER OF COUNTRIES  
PATENT FAMILY

A17  
(FARH.) HOECHST AG  
BACHMANN B, DOLLE V, WINTER A  
6  
17

EP-552681-A1	93.07.28 (9330)	11p	G	C08L-023/12
AU9331848-A	93.07.22 (9336)		E	C08L-023/16
<del>CA2087417-A</del>	<del>93.07.19 (9341)</del>		E	C08L-023/02
JP05247277-A	93.09.24 (9343)	7p		C08L-023/02
ZA9300263-A	93.09.29 (9344)	19p	E	C08L-000/00
TW-259804-A	95.10.11 (9551)			C08L-023/10

Note  
D date

LANGUAGE  
DESIGNATED STATE  
CITATIONS

G; E  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE  
2.Jnl.Ref DE2642053 EP-336128 EP-400333 EP-433990  
J56041237 J56086944 US3700614 US4395519

PRIORITY  
APPLICATION DETAILS

92.01.18 92DE-201191  
93.01.15 93EP-100566 93.01.15 93AU-031848 93.01.15  
93CA-087417 93.01.14 93JP-005320 93.01.15  
93ZA-000263 92.12.15 92TW-110046

INT'L. PATENT CLASS.

B60J-000/00 B60R-000/00 C08L-021/00 C08L-023/02  
C08L-023/06 C08L-023/10 C08L-023/12 C08L-023/16  
C08L-045/00

ABSTRACT

(EP-552681-A)  
Compsns. (I) comprise (A) 20-99% (all pts.wt.) isotactic polyolefin contg. no atactic polymer chains and (B) 1-80% rubber with glass temp. below -20deg.C.  
(A) is pref. olefin homopolymer with isotacticity index at least 85%. (A) is (A1) a homopolymer consisting of units of olefin (II), with at least 3C, of formula R or CH=CHRB (1). In (I), Ra, Rb are H or 1-10C alkyl, or Ra and Rb with atoms joining them form a ring with 4-22C. (A) is esp. polypropylene; (A2) a copolymer consisting of (A2.1) 99.5-50% units of (II) with isotacticity index at least 85% and (A2.2) 0-50% units of ethylene and/or olefin of formula (1) and is partic. ethylene-propylene copolymer; or (A3) a mixt. of (A3.1) 20-90% homopolymer consisting of units of (II)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



C08L23/12 + B2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 518 125 A2**

-C08L23/16 + B2

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92108905.8

51 Int. Cl. 5: C08L 23/10, //(C08L23/10,  
23:16)

22 Anmeldetag: 27.05.92

30 Priorität: 12.06.91 DE 4119283

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.12.92 Patentblatt 92/51

94 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Schwager, Harald, Dr.  
Ziegelofenweg 7  
W-6720 Speyer(DE)  
Erfinder: Hungenberg, Klaus-Dieter, Dr.  
Ortsstrasse 135  
W-6943 Birkenau(DE)

54 Hochfliessfähige Mischungen aus verschiedenen Propylenpolymerisaten.

57 Propylenpolymerisat-Mischungen, enthaltend

- a) ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 0,001 bis 5 g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,
- b) ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit einem Ethylengehalt von 5 bis 80 Gew.-% und
- c) ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 1 bis 10<sup>4</sup> g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,

wobei das Verhältnis der Schmelzflußindices des Propylenhomopolymerisats c) und des Propylenhomopolymerisats a) im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>7</sup> : 1 liegt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen eine hohe Fließfähigkeit und eine breite Molmassenverteilung auf und lassen sich daher leicht verarbeiten.

EP 0 518 125 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft Propylenpolymerisat-Mischungen, enthaltend

- a) ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 0,001 bis 5 g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,
- b) ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit einem Ethylengehalt von 5 bis 80 Gew.-% und
- 5 c) ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 1 bis 10<sup>4</sup> g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,

wobei das Verhältnis der Schmelzflußindices zwischen dem Propylenhomopolymerisat c) und dem Propylenhomopolymerisat a) im Bereich von 10 : 1 bis 107 : 1 liegt.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen und Folien und Formkörper aus diesen Mischungen.

Die Eigenschaften von Polymeren können durch Zumischen von anderen Polymeren verändert werden, wobei Polymermischungen, sogenannte "Blends" entstehen. So lassen sich beispielsweise die Eigenschaften von harten, temperaturbeständigen Polymeren mit denen von weichen, elastischen Polymeren durch Vermischen derart kombinieren, daß die dabei erhältlichen "Blends" eine vorteilhafte Kombination der guten

15 Eigenschaften beider Polymerer darstellen (Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Carl Hanser-Verlag, München, Seite 8, [1986]). Durch Vermischung mehrerer Polyolefine ist es zum Beispiel möglich, Produkte herzustellen, die zum Teil gegensätzliche Eigenschaften, wie eine hohe Schlagzähigkeit bei gleichzeitig hoher Steifigkeit, aufweisen.

Eine Kombination unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften, insbesondere einer hohen Schlagzähigkeit bei noch ausreichend hoher Steifigkeit, läßt sich auch bei bestimmten Propylen-Ethylen-Copolymerisaten beobachten. Diese sind durch Ziegler-Natta-Katalyse erhältlich (US-A 4 454 299, US-A 4 455 405, ZA-B 0084/3561, ZA-B 0084/3563, ZA-B 0084/5261, EP-A 355 603, GB-A 1 032 945), wobei man zunächst gasförmiges Propylen in einer ersten Reaktionsstufe polymerisiert und das daraus resultierende Homopolymerisat anschließend in eine zweite Reaktionsstufe bringt, wo diesem ein Gemisch aus Ethylen und

25 Propylen hinzupolymerisiert wird. Die Verfahren werden gewöhnlich bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler durchgeführt. Dabei zeigen vor allem die Copolymerisate mit höheren Molmassen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Steifigkeit. Allerdings ist ihre Fließfähigkeit häufig reduziert, was ihre Verarbeitbarkeit mit den in der Kunststofftechnik üblichen Apparaturen beeinträchtigt. Copolymerisate mit niederen Molmassen wiederum zeichnen sich durch gute

30 Fließfähigkeiten und damit verbunden durch eine gute Verarbeitbarkeit aus, ihre mechanischen Eigenschaften sind jedoch häufig unbefriedigend.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und Polymerisate mit einer hohen Fließfähigkeit zu entwickeln, die sich leicht verarbeiten lassen und darüber hinaus gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Steifigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten neuen Propylenpolymerisat-Mischungen gefunden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten ein Propylenhomopolymerisat a) mit einem Schmelzflußindex von 0,001 bis 5 g/10 min, vorzugsweise von 0,01 bis 2 g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg. Der Schmelzflußindex entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230 °C und unter

40 einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird. Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Mischungen sind ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) mit einem Ethylengehalt von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 75 Gew.-% und ein Propylenhomopolymerisat c) mit einem Schmelzflußindex von 1 bis 10<sup>4</sup> g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 10<sup>3</sup> g/10 min, bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg. Dabei liegen die einzelnen Bestandteile vorteilhaft in solchen Mengenverhältnissen vor, daß die erfindungsgemäße Mischung

45 aus 40 bis 97 Gew.-% Propylenhomopolymerisate a) und c) und 3 bis 60 Gew.-% Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) enthält. Besonders bevorzugt sind solche Mischungen, die 50 bis 95 Gew.-% Propylenhomopolymerisate a) und c) und 5 bis 50 Gew.-% Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) enthalten.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Mischungen besteht darin, daß sich die Propylenhomopolymerisate a) und c) hinsichtlich ihrer Schmelzflußindices, bei 230 °C und unter einem

50 Gewicht von 2,16 kg, um wenigstens den Faktor 10 unterscheiden. Dabei liegt das Verhältnis der Schmelzflußindices zwischen dem Propylenhomopolymerisat c) und dem Propylenhomopolymerisat a) im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>7</sup> : 1, insbesondere im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>5</sup> : 1. Besonders bevorzugt sind dabei solche erfindungsgemäßen Mischungen, bei denen das Verhältnis der Schmelzflußindices zwischen dem fließfähigeren Propylenhomopolymerisat c) und dem weniger fließfähigeren Propylenhomopolymerisat

55 a) 10 : 1 bis 10<sup>3</sup> : 1 beträgt.

Das Gewichtsverhältnis zwischen dem Propylenhomopolymerisat a) und dem Propylenhomopolymerisat c) liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 : 1 bis 20 : 1. Bevorzugt wird dabei ein Gewichtsverhältnis zwischen dem Propylenhomopolymerisat a) und dem Propylenhomopolymerisat c) von 0,15 : 1 bis 15 : 1

und insbesondere von 0,2 : 1 bis 10 : 1.

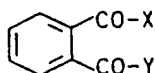
Die in den erfindungsgemäßen Mischungen vorliegenden Polymerisate, das fließfähigere Propylenhomopolymerisat c) und das weniger fließfähigere Propylenhomopolymerisat a) sowie das Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) lassen sich alle durch Polymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren in den in der Technik gebräuchlichen Polymerisationsreaktoren herstellen. Die Polymerisation kann dabei sowohl in Lösung, in Suspension oder in Gasphase durchgeführt werden, wobei die Polymerisation in der Gasphase bevorzugt ist. Die dabei verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen üblicherweise aus einer Feststoffkomponente, die neben Titan, Magnesium und einem Halogen noch einen Elektronendonator aufweist, einer Aluminiumkomponente und einer weiteren Elektronendonorkomponente.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente werden als Titanverbindungen im allgemeinen Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titantetrachlorid, bevorzugt sind. Vorteilhaft enthält die titanhaltige Feststoffkomponente einen feinteiligen Träger, wofür sich Silicium- und Aluminiumoxide, sowie Aluminiumsilicate der Bruttoformel  $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei a für einen Wert von 0,001 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 steht, gut bewährt haben.

Die bevorzugt verwendeten Träger weisen ein Teilchendurchmesser von 0,1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 10 bis 300  $\mu\text{m}$ , ein Porenvolumen von 0,1 bis 10  $\text{cm}^3/\text{g}$ , insbesondere von 1,0 bis 5,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$  auf.

Weiter werden bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente u.a. Verbindungen des Magnesiums eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Magnesiumhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesiumdi-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben kann die titanhaltige Feststoffkomponente noch Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, enthalten.

Ferner enthält die titanhaltige Feststoffkomponente noch Elektronendonorverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonorverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel I



verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chloratom oder einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkoxyrest, beispielsweise einen Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- oder einen Butyloxyrest bedeuten.

Weiter bevorzugte Elektronendonorverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind u.a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von, gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u.a.  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Alkanole,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_7$ -Cycloalkanole, die ihrerseits  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppen tragen können, ferner  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Phenole.

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066 und der US-A 4 857 613 beschrieben.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente wird bevorzugt folgendes dreistufige Verfahren angewandt:

In der ersten Stufe versetzt man zunächst einen feinteiligen Träger, bevorzugt  $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$  - wobei a für eine Zahl im Bereich von 0,001 bis 2, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,5 steht - mit einer Lösung der magnesiumhaltigen Verbindung in einem flüssigen Alkan, wonach man dieses Gemisch 0,5 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 120 °C rührt. Vorzugsweise setzt man pro Mol des Trägers 0,1 bis 1 mol der Magnesiumverbindung ein. Anschließend fügt man unter ständigem Rühren ein Halogen oder einen Halogenwasserstoff, insbesondere Chlor oder Chlorwasserstoff im wenigstens zweifachen, bevorzugt im wenigstens fünffachen molaren überschuß, bezogen auf die magnesiumhaltige Verbindung, hinzu. Nach etwa 30 bis 120 Minuten trennt man den Feststoff von der flüssigen Phase ab.

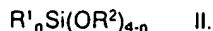
In der zweiten Stufe bringt man das auf diese Weise erhaltene Produkt in ein flüssiges Alkan ein und fügt danach ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol, insbesondere Ethanol, ein Halogenid oder ein Alkoholat des drei- oder vierwertigen Titans, insbesondere Titanetrachlorid, sowie eine Elektronendonoreverbindung hinzu. Dabei setzt man pro Mol Magnesium des aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoffs 1 bis 5 mol, insbesondere 2 bis 4 mol, Alkanol, 2 bis 20 mol, insbesondere 4 bis 10 mol, des drei- oder vierwertigen Titans und 0,01 bis 1 mol, insbesondere 0,1 bis 1 mol, der Elektronendonoreverbindung ein. Dieses Gemisch wird wenigstens eine Stunde lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 150°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff anschließend abfiltriert und mit einem flüssigen Alkan, bevorzugt mit Hexan oder Heptan, gewaschen.

In der dritten Stufe extrahiert man den aus der zweiten Stufe erhaltenen Feststoff einige Stunden lang bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C mit überschüssigem Titanetrachlorid oder einer im Überschuß vorliegenden Lösung von Titanetrachlorid in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkylbenzol, wobei das Lösungsmittel wenigstens 5 Gew.-% Titanetrachlorid enthält. Danach wäscht man das Produkt solange mit einem flüssigen Alkan, bis der Gehalt der Waschflüssigkeit an Titanetrachlorid weniger als 2 Gew.-% beträgt.

Die auf diese Weise erhältliche titanhaltige Feststoffkomponente wird mit Cokatalysatoren als Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet. Als Cokatalysatoren kommen dabei Aluminiumverbindungen und Elektronendonoreverbindungen in Frage.

Als Cokatalysator geeignete Aluminiumverbindungen sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.

Bevorzugt verwendet man neben der Aluminiumverbindung noch als weiteren Cokatalysator Elektronendonoreverbindungen wie beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugte Elektronendonoreverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel II



wobei

R' gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine C<sub>1</sub>- bis

C<sub>10</sub>-Alkylgruppe tragen kann, oder eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis

C<sub>20</sub>-Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen R' eine C<sub>1</sub>- bis

C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, sowie R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan und Diethoxyisobutylisopropylsilan hervorzuheben.

Bevorzugt werden solche Katalysatorsysteme verwendet, bei denen das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente 10 : 1 bis 800 : 1, insbesondere 20 : 1 bis 200 : 1, und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und der als Cokatalysator eingesetzten Elektronendonoreverbindung 1 : 1 bis 100 : 1, insbesondere 2 : 1 bis 80 : 1 beträgt. Die einzelnen Katalysatorbestandteile können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch zweier Komponenten in das Polymerisationssystem eingebracht werden.

Mit Hilfe dieser Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme lassen sich die in den erfindungsgemäßen Mischungen vorliegenden Polymerisate mit den in der Technik üblichen Polymerisationsreaktoren herstellen. Wird dabei die Polymerisation in der Gasphase durchgeführt, so empfiehlt es sich, die Reaktoren mit feinteiligen Polymerisaten als Füllstoffe, beispielsweise mit Polyolefinen sowie mit geeigneten Rührvorrichtungen zu versehen. Die Molmasse der dabei erhaltenen Polymerisate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Reglern, beispielsweise mit Wasserstoff, kontrolliert werden.

Die Darstellung der Propylenhomopolymerisate a) und c) erfolgt vorzugsweise in der Gasphase durch eine einstufige Polymerisation bei Temperaturen von 50 bis 110°C, Drücken von 10 bis 50 bar und mittleren Verweilzeiten von 0,2 bis 5 Stunden. Bevorzugt sind dabei Temperaturen von 60 bis 100°C, Drücke von 15 bis 40 bar und mittlere Verweilzeiten von 0,2 bis 4 Stunden. Zur Erhöhung des Schmelzfluß-

indices und damit der Fließfähigkeit werden insbesondere bei der Herstellung des Propylenhomopolymerisats c) Regler, insbesondere Wasserstoff, verwendet. In geringem Umfang können die Propylenhomopolymerisate a) und c) noch weitere C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-ene, beispielsweise Ethylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en enthalten, wobei in diesem Fall das Verhältnis der Partialdrücke zwischen den weiteren C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen und dem Propylen im allgemeinen nicht mehr als 1 : 100, vorzugsweise nicht mehr als 0,5 : 100 beträgt.

Die Herstellung des Propylen-Ethylen-Copolymerisats b) erfolgt vorzugsweise ebenfalls durch Ziegler-Natta-Polymerisation, vorzugsweise aus der Gasphase heraus in Anwesenheit eines gerührten, feinteiligen Polymerisats als Füllstoff und eines Molmassenreglers, insbesondere Wasserstoff. Dabei werden Propylen und Ethylen bei Temperaturen von 40 bis 110 °C, Drücken von 5 bis 50 bar und mittleren Verweilzeiten von 0,2 bis 5 Stunden zusammen copolymerisiert. Bevorzugt sind dabei Temperaturen von 50 bis 100 °C, Drücke von 6 bis 40 bar und mittlere Verweilzeiten von 0,2 bis 4 Stunden. Das Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und Ethylen liegt üblicherweise im Bereich von 20 : 1 bis 1 : 20, insbesondere im Bereich von 15 : 1 bis 1 : 15. Das daraus erhältliche Propylen-Ethylen-Copolymerisat kann in geringem Umfang noch C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-ene, beispielsweise But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en enthalten, wobei auch hier das Verhältnis der Partialdrücke zwischen den C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen und dem Propylen im allgemeinen nicht mehr als 1 : 100, vorzugsweise nicht mehr als 0,5 : 100 beträgt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen werden die Propylenhomopolymerisate a) und c) und das Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) in geeigneter Weise miteinander vermischt. Dies kann ganz allgemein in den in der Kunststoffverarbeitung üblicherweise zur Vereinigung von Stoffen eingesetzten Apparaturen, beispielsweise in Trommelmischern, in Mühlen, in Schnecken- oder Scheibenextrudern, in Walzwerken oder Knetern sowie in gerührten Polymerisationsreaktoren erfolgen. Der Mischungsvorgang erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 30 bis 280 °C, insbesondere von 50 bis 250 °C und Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere von 2 bis 50 bar. Die mittleren Verweilzeiten der zu vermischenden Polymerisate hängen jeweils von der Art der Mischungsapparaturen ab. In Extrudern betragen sie üblicherweise etwa 0,2 bis 10 Minuten, bevorzugt 0,5 bis 5 Minuten. Bei anderen Mischapparaturen können die mittleren Verweilzeiten aber auch wesentlich länger sein.

Nach einer speziellen Ausführungsform eines zu den erfindungsgemäßen Mischungen führenden Verfahrens werden die Propylenhomopolymerisate a) und c) und das Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) nach einem dreistufigen Polymerisationsverfahren hergestellt. Dabei wird in einer ersten Polymerisationsstufe Propylen aus der Gasphase heraus mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysators polymerisiert und anschließend wird das dabei erhältliche Propylenhomopolymerisat zusammen mit dem Katalysator in eine zweite Polymerisationsstufe überführt, wo erneut Propylen polymerisiert wird. Durch entsprechendes Einstellen der jeweiligen Polymerisationsbedingungen können sowohl in der ersten als auch in der zweiten Polymerisationsstufe die Propylenhomopolymerisate a) und c) hergestellt werden, wobei es unerheblich ist, welches Propylenhomopolymerisat in der ersten und welches in der zweiten Polymerisationsstufe produziert wird. Die genauen Polymerisationsbedingungen entsprechen in jedem Fall denen für die getrennte Herstellung der Propylenhomopolymerisate a) und c), so daß diesbezüglich auf hierin bereits gemachten Ausführungen verwiesen werden kann. In der darauf folgenden dritten Polymerisationsstufe wird den beiden Propylenhomopolymerisaten a) und c) ein Gemisch aus Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert, wobei die exakten Polymerisationsbedingungen wiederum der bereits beschriebenen Herstellung der Propylen-Ethylen-Copolymerisate b) entnommen werden können. Ergänzend sei hierbei lediglich hinzugefügt, daß die Anteile der einzelnen Polymerisate, also der in den beiden ersten Polymerisationsstufen gebildeten Propylenhomopolymerisate a) und c) und die des in der dritten Polymerisationsstufe hergestellten Propylen-Ethylen-Copolymerisats b) durch Variation der Gewichtsverhältnisse der in den einzelnen Polymerisationsstufen umgesetzten Monomere zueinander verändert werden können. Üblicherweise liegt dabei das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren bei 20 : 1 bis 1 : 20, insbesondere bei 10 : 1 bis 1 : 10, und das zwischen den in den beiden ersten und den in der dritten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren bei 50 : 1 bis 0,5 : 1, insbesondere bei 40 : 1 bis 1 : 1.

Bei diesem dreistufigen Verfahren besteht noch die Möglichkeit, dem Reaktionsgemisch in der dritten Polymerisationsstufe ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol, insbesondere ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanol, hinzuzufügen, welches die Aktivität des Ziegler-Natta-Katalysators beeinflusst. Dafür gut geeignete Alkanole sind u.a. Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol und ganz besonders Isopropanol. Die Menge des hinzugefügten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanols wird dabei zweckmäßigerweise so bemessen, daß das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung im Katalysatorsystem und dem C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol 0,1 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 0,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mischungen auch dadurch hergestellt werden, daß man eine

Polymermischung I aus einem Propylenhomopolymerisat a) und einem Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) mit einem Propylenhomopolymerisat c), oder aber eine Polymermischung II aus einem Propylenhomopolymerisat c) und einem Propylen-Ethylen-Copolymerisat b), mit einem Propylenhomopolymerisat a) umgesetzt. Die Umsetzung wird dabei in den in der Kunststofftechnik gebräuchlichen Mischapparaturen bei Temperaturen von 30 bis 280 °C, insbesondere von 50 bis 250 °C und Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere von 1 bis 50 bar durchgeführt.

Darüber hinaus besteht noch die Möglichkeit, die Polymermischungen I oder II mit einer weiteren Mischung aus zwei unterschiedlichen Propylenhomopolymerisaten umzusetzen, wobei diese Propylenhomopolymerisate nicht mit den Propylenhomopolymerisaten a) und c) der Polymermischungen I oder II übereinstimmen müssen.

Die Herstellung der Polymermischungen I und II wiederum erfolgt üblicherweise durch zweistufige Polymerisation mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, wobei entsprechend den Herstellungsverfahren für die Propylenhomopolymerisate a) und c) in der ersten Polymerisationsstufe Propylen polymerisiert wird und dem aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragenen Gemisch aus Propylenhomopolymerisat a) oder c) und Katalysator anschließend in der zweiten Polymerisationsstufe entsprechend der Herstellung des Propylen-Ethylen-Copolymerisats b) ein Gemisch aus Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert wird. Die genauen Polymerisationsbedingungen sind analog denen, die bei der jeweils einstufigen Herstellung der einzelnen Polymerisate einzustellen sind. Üblicherweise liegt dabei das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren bei 50 : 1 bis 0,5 : 1, insbesondere bei 40 : 1 bis 1 : 1.

Auch hier besteht noch die Möglichkeit, dem Reaktionsgemisch in der zweiten Polymerisationsstufe ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol, insbesondere ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanol, hinzuzufügen, welches die Aktivität des Ziegler-Natta-Katalysators beeinflusst. Dafür gut geeignete Alkanole sind u.a. Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol und ganz besonders Isopropanol. Die Menge des hinzugefügten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanols wird dabei zweckmäßigerweise so bemessen, daß das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und dem C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol 0,1 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 0,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen aus verschiedenen Propylenpolymerisaten zeichnen sich vor allem durch eine hohe Fließfähigkeit aus, wodurch sie leicht verarbeitet werden können. Ihre Schmelzflußindizes liegen im Bereich von 0,1 bis 100 g/10 min., insbesondere im Bereich von 0,1 bis 50 g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich u.a. zur Herstellung von Folien und Formkörpern, bei denen eine leichte Verarbeitbarkeit wichtig ist.

#### Beispiele

I. Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen durch Vermengen von Polymermischungen II mit Propylenhomopolymerisaten a)

#### Beispiele 1 bis 4

##### A. Herstellung der Polymermischungen II

Die Herstellung der Polymermischungen II erfolgte in zwei hintereinander geschalteten Rührautoklaven mit einem Nutzvolumen von jeweils 200 l in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler. Beide Rührautoklaven enthielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polypropylen.

In den ersten Polymerisationsreaktor wurde bei einem Druck von 32 bar und einer Temperatur von 80 °C gasförmiges Propylen eingeleitet und dieses kontinuierlich mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysators polymerisiert. Dabei wurden pro Stunde 1 g einer titanhaltigen Feststoffkomponente, 60 mmol Triethylaluminium und 6 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Katalysatorbestandteile verwendet. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches betrug 2 Stunden. Bei diesem Verfahren wurden pro mmol der Aluminiumverbindung 0,3 kg Polypropylen erzeugt. Die titanhaltige Feststoffkomponente wurde nach folgendem Verfahren hergestellt.

Dazu versetzte man in einer ersten Stufe SiO<sub>2</sub>, welches einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm, ein Porenvolumen von 1,75 cm<sup>3</sup>/g und eine Oberfläche von 320 m<sup>2</sup>/g aufwies, mit in n-Heptan gelöstem Buntyl-octylmagnesium, wobei pro Mol SiO<sub>2</sub> 0,3 mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Die Lösung wurde 1,5 Stunden lang bei 90 °C gerührt, danach auf 20 °C abgekühlt, und anschließend wurde die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 30 Minuten trennte man das festphasige Produkt vom Lösungsmittel ab.

Das aus der ersten Stufe erhältliche Produkt wurde mit n-Heptan versetzt und anschließend wurden unter ständigem Rühren 3 mol Ethanol, bezogen auf 1 mol Magnesium hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde 1,5 Stunden bei 80 °C gerührt und danach mit 6 mol Titantetrachlorid und 0,5 mol Phthalsäure-di-n-butylester, jeweils bezogen auf 1 mol Magnesium, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere zwei  
 5 Stunden gerührt, wonach der Feststoff vom Lösungsmittel durch Filtration abgetrennt wurde.

Das so erhaltene Produkt extrahierte man zwei Stunden lang bei 125 °C mit einer 15 gew.-%igen Lösung von Titantetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis dieses nur mehr 0,3 Gew.-% Titantetrachlorid enthielt.

10 Die daraus resultierende titanhaltige Feststoffkomponente enthielt 3,1 Gew.-% Titan, 7,5 Gew.-% Magnesium und 28,3 Gew.-% Chlor.

Das im ersten Reaktor gebildete Propylenhomopolymerisat wurde zusammen mit dem Katalysator in den zweiten Rührautoklaven übergeführt und dort wurde diesem Polymerisat bei einer mittleren Verweilzeit von 2 Stunden ein Gemisch aus Propylen und Ethylen in Anwesenheit von Isopropanol hinzupolymerisiert.  
 15 Die genauen Reaktionsbedingungen in dieser zweiten Polymerisationsstufe, also Druck, Temperatur, das Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und Ethylen, der Ethylenanteil des in dieser Stufe gebildeten Propylen-Ethylen-Copolymerisats b), das Verhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und dem Isopropanol können für die Beispiele 1 bis 4 der nachfolgenden Tabelle 1 entnommen werden.  
 20 Dort sind auch die jeweiligen Schmelzflußindices für das nach der ersten Polymerisationsstufe erhaltene Propylenhomopolymerisat c) und das nach der zweiten Polymerisationsstufe erhaltene Polymergemisch II wiedergegeben.

Tabelle 1

25

Herstellung der Polymermischungen II				
	Beispiele			
	1	2	3	4
Bedingungen in der zweiten Polymerisationsstufe				
Druck [bar]	20	20	20	15
Temperatur [°C]	70	80	70	70
Partialdruckverhältnis Propylen:Ethylen	2,3:1	2,3:1	2,3:1	2,3:1
35 Ethylenanteil im Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) [Gew.-%]	50	50	50	50
Verhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren	1,9:1	1,7:1	1:1	4:1
Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und dem Isopropanol	1,1:1	2:1	5:1	0,77:1
40 Schmelzflußindex*) für das nach der ersten Stufe erhaltene Propylenhomopolymerisat c)	15,7	29,1	15,0	20,1
Schmelzflußindex*) für die nach der zweiten Stufe erhaltene Polymermischung II	2,6	9,5	2,9	3,8

45

\*) nach DIN 53 735, bei 230 °C und 2,16 kg

50 B. Vermischen der in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Polymermischungen II mit den entsprechenden Propylenhomopolymerisaten a)

In einem Zweischnellenextruder der Firma Werner & Pfleiderer ("ZSK 30" bzw. "ZSK 40") wurden die in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Polymermischungen II bei einer Temperatur von 220 °C und einer mittleren Verweilzeit von ca. 3 Minuten mit den entsprechenden Propylenhomopolymerisaten a) umgesetzt.

55 In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die jeweils eingesetzten Polymerisate, ferner die Schmelzflußindices des jeweils verwendeten, hinzugemischten Propylenhomopolymerisats a) und die Anteile der Propylenhomopolymerisate a) und c) sowie des Propylen-Ethylen-Copolymerisats b) an der erfindungsgemäßen Mischung wiedergegeben.

Tabelle 2

Vermischen der Polymermischungen II mit den Propylenhomopolymerisaten a)								
	Beispiele							
	1/1	1/2	1/3	1/4	2/1	2/2	2/3	2/4
Verwendete Polymermischung II aus Beispiel von A	1	1	1	1	2	2	2	2
Schmelzflußindex*) des Propylenhomopolymerisats a) [g/10 min.]	0,05	0,15	0,05	0,15	0,05	0,15	0,05	0,15
Anteil des Propylenhomopolymerisats a), [Gew.-%]	46,3	46,3	55,4	55,4	47,1	47,1	57,1	57,1
Anteil des Propylenhomopolymerisats c), [Gew.-%]	35,2	35,2	29,2	29,2	33,3	33,3	27,0	27,0
Anteil der Propylenhomopolymerisate a) + c) [Gew.-%]	81,5	81,5	84,6	84,6	80,4	80,4	84,1	84,1
Anteil des Propylen-Ethylen-Copoly. b) [Gew.-%]	18,5	18,5	15,4	15,4	19,6	19,6	15,9	15,9
Gewichtsverhältnis Propylenhomopolymerisat a) zu Propylenhomopolymerisat c)	1,3/1	1,3/1	1,9/1	1,9/1	1,4/1	1,4/1	2,1/1	2,1/1

\*) nach DIN 53 735, bei 230 ° C und 2,16 kg

Tabelle 2 ff.

Vermischen der Polymermischungen II mit den Propylenhomopolymerisaten a)						
	Beispiele					
	3/1	3/2	3/3	3/4	4/1	4/2
Verwendete Polymermischung II aus Beispiel von A	3	3	3	3	4	4
Schmelzflußindex*) des Propylenhomopolymerisats a) [g/10 min.]	0,05	0,15	0,05	0,15	0,05	0,15
Anteil des Propylenhomopolymerisats a), [Gew.-%]	33,3	33,3	60	60	24,2	24,2
Anteil des Propylenhomopolymerisats c), [Gew.-%]	33,3	33,3	20	20	60,6	60,6
Anteil der Propylenhomopolymerisate a) + c) [Gew.-%]	66,7	66,7	80	80	84,8	84,8
Anteil des Propylen-Ethylen-Copoly. b) [Gew.-%]	33,3	33,3	20	20	15,2	15,2
Gewichtsverhältnis Propylenhomopolymerisat a) zu Propylenhomopolymerisat c)	1/1	1/1	3/1	3/1	0,4/1	0,4/1

\*) nach DIN 53 735, bei 230 ° C und 2,16 kg

Die Eigenschaften der in den Beispielen 1/1 bis 1/4, 2/1 bis 2/4, 3/1 bis 3/4 und 4/1 und 4/2 erhaltenen, erfindungsgemäßen Mischungen aus verschiedenen Propylenpolymerisaten, also deren Schmelzflußindices und Steifigkeiten, sowie die Ergebnisse eines Spritzguß-Spiralfußtests sind in der nachfolgenden Tabelle 3 wiedergegeben.



Tabelle 3

Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mischungen						
5	Beispiel	Schmelzflußindex <sup>1)</sup> [g/10 min.]	Steifigkeiten <sup>2)</sup> [N/mm <sup>2</sup> ]	Spritzguß-Spiralfießtest <sup>3)</sup> [cm]		
				bei 220 ° C	250 ° C	280 ° C
10	1/1	0,3	490	18,0	24,5	38,5
	1/2	0,6	500	20,0	27,0	40,5
	1/3	0,3	550	15,5	20,5	35,0
	1/4	0,4	550	18,5	25,5	38,5
15	2/1	0,5	510	19,5	26,0	43,0
	2/2	1,2	510	21,5	29,5	45,5
	2/3	0,6	540	18,5	26,0	44,5
	2/4	0,7	545	19,5	26,5	42,5
20	3/1	0,9	340		27,0	
	3/2	1,0	330		28,5	
	3/3	< 0,3	500		16,5	
	3/4	< 0,3	490		17,5	
20	4/1	1,8	580		37,0	
	4/2	1,9	585		38,5	

<sup>1)</sup> nach DIN 53 735, bei 230 ° C und 2,16 kg

<sup>2)</sup> nach DIN 53 445

<sup>3)</sup> Bei der Bestimmung der Fließfähigkeit nach dem Spritzguß-Spiralfießtest wurde das zu untersuchende Polymerisat unter den angegebenen Temperaturen, d.h. 220 ° C, 250 ° C und 280 ° C in eine Spritzgußmaschine ("Windsor Sp 130") mit einem Schneckendurchmesser von 42 mm und einer Düsenbohrung mit 3 mm Durchmesser eingespritzt und dort bei einer Schneckendrehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute 16 Sekunden lang spritzgegossen. Anschließend wurde das Polymerisat 6 Sekunden lang abgekühlt.

Als Maß für die Fließfähigkeit des zu untersuchenden Polymerisats wurde die Länge der mit dem Polymerisat gefüllten Spirale vermessen.

## 35 II Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen nach einem dreistufigen Polymerisationsverfahren

### Beispiele 5 und 6

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen erfolgte hierbei in einem 10 l-Rührautoklaven mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, wobei pro Stunde 200 mg der gleichen, bereits in den Beispielen 1 bis 4 verwendeten titanhaltigen Feststoffkomponente, 10 mmol Triethylaluminium und 1 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Katalysatorbestandteile verwendet wurden.

In der ersten Polymerisationsstufe wurde in beiden Beispielen 5 und 6 Propylen bei einer Temperatur von 70 ° C und einem Druck von 28 bar mit Hilfe des erwähnten Ziegler-Natta-Katalysatorsystems polymerisiert.

Nach Beendigung der Reaktion in der ersten Polymerisationsstufe wurde der Rührautoklav zunächst auf 10 bar entspannt und anschließend wurde darin in Anwesenheit von 30 l Wasserstoff bei einer Temperatur von 70 ° C und unter einem Druck von 28 bar erneut Propylen polymerisiert. Das in der ersten Polymerisationsstufe gebildete Polypropylen verblieb dabei zusammen mit dem Ziegler-Natta-Katalysator im Rührautoklaven.

Am Anschluß an diese zweite Propylenhomopolymerisation wurde der Rührautoklav erneut auf 4 bar entspannt und danach wurde in Anwesenheit der bisher hergestellten Propylenhomopolymerisate und des Ziegler-Natta-Katalysators ein Gemisch aus Propylen und Ethylen polymerisiert. In dieser dritten Polymerisationsstufe betrug die Temperatur 70 ° C und der Druck 8 bar.

Die jeweiligen Verweilzeiten in den drei Polymerisationsstufen können für die Beispiele 5 und 6 ebenso wie das Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren und das Gewichtsverhältnis zwischen den in den beiden ersten und den in der dritten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren der nachfolgenden Tabelle 4 entnommen werden. In

dieser Tabelle ist auch das Partialdruckverhältnis der dritten Polymerisationsstufe zwischen Propylen und Ethylen wiedergegeben.

#### Vergleichsbeispiele A und B

5

Analog den Beispielen 5 und 6 wurde in zwei Polymerisationsstufen zunächst in Gegenwart von Wasserstoff Propylen polymerisiert und im Anschluß daran wurde in der zweiten Stufe Propylen und Ethylen copolymerisiert. Auf eine Polymerisation von Propylen ohne Wasserstoff wurde verzichtet. Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Beispielen 5 und 6 wurde in der ersten Polymerisationsstufe in Gegenwart von Wasserstoff polymerisiert (beim Vergleichsbeispiel A mit 11,4 l, beim Vergleichsbeispiel B mit 7,1 l) und in der zweiten Polymerisationsstufe bei einem Druck von 8 bar gearbeitet. Die übrigen Reaktionsbedingungen können der nachfolgenden Tabelle 4 entnommen werden.

10

Tabelle 4

15

Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung durch ein dreistufiges Polymerisationsverfahren				
	Beispiele		Vergleichsbeispiele	
	5	6	A	B
mittlere Verweilzeiten [Minuten]				
in der ersten Polymerisationsstufe	30	45	120	120
in der zweiten Polymerisationsstufe	45	45	30	30
in der dritten Polymerisationsstufe	35	35	-	-
Gewichtsverhältnis zwischen den in der ersten und den in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren	1:2	1:1,5	6:1	5,4:1
Gewichtsverhältnis zwischen den in den beiden ersten und den in der dritten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren	6,1:1	5,4:1	-	-
Partialdruckverhältnis Propylen:Ethylen in der dritten Stufe	1:2	1:2	-	-
Partialdruckverhältnis Propylen:Ethylen in der zweiten Stufe	-	-	1:2	1:2
Ethylenanteil des Propylen-Ethylen-Copolymerisats b) [Gew.-%]	50	50	50	50

20

25

Die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Mischungen können für die erfindungsgemäßen Beispiele 5 und 6 sowie die Vergleichsbeispiele A und B der nachfolgenden Tabelle 5 entnommen werden.

35

Tabelle 5

40

Eigenschaften der erhaltenen Mischungen				
	Beispiele		Vergleichsbeispiele	
	5	6	A	B
Schmelzflußindex <sup>1)</sup> [g/10 min.]				
nach der ersten Stufe	<0,3	<0,3	5,1	3,1
nach der zweiten Stufe	5,0	3,0	4,8	2,5
nach der dritten Stufe	4,7	2,5	-	-
Steifigkeit <sup>2)</sup> [N/mm <sup>2</sup> ]	630	570	620	570
Spritzguß-Spiralfließtest <sup>3)</sup> [cm]	62,0	53,5	46,5	36,5

45

50

<sup>1)</sup> nach DIN 53 735, bei 230 ° C und 2,16 kg

<sup>2)</sup> nach DIN 53 445

<sup>3)</sup> bei 250 ° C, Beschreibung Seite 15

55

#### Patentansprüche

##### 1. Propylenpolymerisat-Mischungen, enthaltend

- a) ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 0,001 bis 5 g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,  
 b) ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit einem Ethylengehalt von 5 bis 80 Gew.-% und  
 c) ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 1 bis 10<sup>4</sup> g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,  
 mit der Maßgabe, daß das Verhältnis der Schmelzflußindices des Propylenhomopolymerisats c) und des Propylenhomopolymerisats a) im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>7</sup> : 1 liegt.
2. Propylenpolymerisat-Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Schmelzflußindices des Propylenhomopolymerisats c) und des Propylenhomopolymerisats a) im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>5</sup> : 1 liegt.
3. Propylenpolymerisat-Mischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylenhomopolymerisat a) einen Schmelzflußindex von 0,01 bis 2 g/10 min, bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg aufweist.
4. Propylenpolymerisat-Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) einen Ethylengehalt von 20 bis 75 Gew.-% aufweist.
5. Propylenpolymerisat-Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylenhomopolymerisat c) einen Schmelzflußindex von 1 bis 10<sup>3</sup> g/10 min., bei 230 °C und ein Gewicht von 2,16 kg aufweist.
6. Propylenpolymerisat-Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 40 bis 97 Gew.-% Propylenhomopolymerisate a) und c) und 3 bis 60 Gew.-% Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) enthalten.
7. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus verschiedenen Propylenpolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Propylenhomopolymerisat a) mit einem Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) und einem Propylenhomopolymerisat c) bei einer Temperatur von 30 bis 280 °C und einem Druck von 1 bis 100 bar miteinander vermischt.
8. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus verschiedenen Propylenpolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymermischung I aus einem Propylenhomopolymerisat a) und einem Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) mit einem Propylenhomopolymerisat c) bei einer Temperatur von 30 bis 280 °C und einem Druck von 1 bis 100 bar miteinander vermischt.
9. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus verschiedenen Propylenpolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymermischung II aus einem Propylenhomopolymerisat c) und einem Propylen-Ethylen-Copolymerisat b) mit einem Propylenhomopolymerisat a) bei einer Temperatur von 30 bis 280 °C und einem Druck von 1 bis 100 bar miteinander vermischt.
10. Folien und Formkörper aus den Propylenpolymerisat-Mischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- 2- \*-

C08L23/12+B2



Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 518 125 A3**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 92108905.8

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>: C08L 23/10, //(C08L23/10,  
23:16)

⑫ Anmeldetag: 27.05.92

⑬ Priorität: 12.06.91 DE 4119283

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.12.92 Patentblatt 92/51

⑮ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

⑯ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 07.01.93 Patentblatt 93/01

⑰ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

⑱ Erfinder: Schwager, Harald, Dr.  
Ziegelofenweg 7  
W-6720 Speyer(DE)  
Erfinder: Hungenberg, Klaus-Dieter, Dr.  
Ortsstrasse 135  
W-6943 Birkenau(DE)

⑤④ Hochfließfähige Mischungen aus verschiedenen Propylenpolymerisaten.

⑤⑦ Propylenpolymerisat-Mischungen, enthaltend  
a) ein Propylenhomopolymerisat mit einem  
Schmelzflußindex von 0,001 bis 5 g/10 min., bei  
230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,  
b) ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit einem  
Ethylengehalt von 5 bis 80 Gew.-% und  
c) ein Propylenhomopolymerisat mit einem  
Schmelzflußindex von 1 bis 10<sup>4</sup> g/10 min., bei  
230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg,  
wobei das Verhältnis der Schmelzflußindices des  
Propylenhomopolymerisats c) und des Propylenho-  
mopolymerisats a) im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>7</sup> : 1  
liegt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen  
eine hohe Fließfähigkeit und eine breite Molmassen-  
verteilung auf und lassen sich daher leicht verarbei-  
ten.

EP 0 518 125 A3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 8905

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 208 330 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CY LTD.)		C08L23/10 //(C08L23/10, 23:16)
A	EP-A-0 067 525 (UNIROYAL, INC.)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08L C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchiert DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 NOVEMBER 1992	
		Prüfer MEULEMANS R.A.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**